



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 51 762 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 08 L 51/06
C 08 F 265/06
C 08 F 285/00
C 08 K 5/14
C 08 K 5/18
C 09 D 151/06

⑲ Aktenzeichen: 100 51 762.5
⑳ Anmeldetag: 18. 10. 2000
㉑ Offenlegungstag: 2. 5. 2002

DE 100 51 762 A 1

⑦① Anmelder:
Röhm GmbH & Co. KG, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Quis, Peter, Dr., 64289 Darmstadt, DE; Rohrer,
Monika, 63755 Alzenau, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 198 26 412 A1
DE 44 46 370 A1
US 60 20 435

Derwent Abstract, AN 1990-062404/09 WPIDS zu
JP 02014202 A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Wässriges MO-PO-System**

⑤⑦ Die Erfindung beschreibt ein wässriges Monomer-Poly-
mersystem, bei welchem in eine wässrige Polymerdisper-
sion Monomere, enthaltend einerseits Polymerisations-
starter wie z. B. Diacylperoxide oder andere und anderer-
seits Polymerisationsaktivatoren wie z. B. tertiäre arylali-
phatische Amine oder andere eingequollen sind. Für sich
und auch im Gemisch sind die einzelnen Monomer-Poly-
mere Komponenten lagerstabil. Die Aushärtung (Polyme-
risation) setzt erst nach Verdunsten des Wassers aus der
Dispersion bei deren Verfilmung ein. Verwendung finden
die wässrigen Monomere Polymersysteme als Bindemit-
tel für Straßenmarkierungsfarben, Bodenbeschichtungs-
mittel, Anstriche und Siegelmassen.

DE 100 51 762 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft Systeme aus Monomerkomponenten, die in eine wässrige Polymerdispersion eingequollen werden und ein System aus Startern und Aktivatoren. Nach dem Verdunsten der wässrigen Phase verfilmt das Monomer/Polymersystem rund die Polymerisation der Monomerkomponente wird gestartet. Es resultiert ein klarer verträglicher Film, der auf eine Pflöpfung der neuen entstehenden Polymerphase auf die bestehende schließen lässt.

Aufgabe

[0002] Es besteht die Aufgabe, ein MO-PO-System zu entwickeln, das neben guten mechanischen Eigenschaften den Vorteil bietet, keine oder nur sehr wenig Monomere zu emittieren. Darüber hinaus soll das System einfach handhabbar sein und über eine hohe Lagerstabilität verfügen.

Lösung

[0003] Im Stand der Technik wird die Teilaufgabe der Reduzierung der Monomeremission bei hydrophoben Bindemitteln dadurch gelöst, indem höhersiedende Monomere, wie beispielsweise Butylmethacrylat, anstelle von Anteilen an Methylmethacrylat als Monomerkomponente eingesetzt werden. Die Gehalte an Butylmethacrylat sind aber nicht beliebig steuerbar, z. B. da die entstehenden Polymere zu weich werden. (DE 198 26 412) Das Problem der Monomeremissionen in die Umwelt wird nur zum Teil gelöst, da das niedermolekulare Monomere, wie beispielsweise Methylmethacrylat, immer noch in deutlich messbaren Anteilen vorhanden ist und emittiert.

[0004] Gelöst werden diese und weitere Aufgaben durch eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, ein einkomponentiges, reaktives MO-PO-System.

Erfindungsgemäße Zusammensetzung

Komponente A

[0005] Komponente A besteht aus einem wässrigen, bereits bekannten Emulsionspolymerisat aus:

1. 1–99 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, an C₁–C₁₀-Alkylmethacrylaten.
2. 99–1 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, C₁–C₁₀-Alkylacrylaten,
3. 0–0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, einer Pflöpfkomponente, chemisch eingebaut im Emulsionspolymerisat.
4. einem ethylenisch ungesättigten Monomer-System. Das Monomer-System der Komponente A enthält 0,1–5 Gew.-%, bezogen auf das ethylenisch ungesättigte Monomer-System, an Peroxid. Die Menge an ethylenisch ungesättigten Monomer-System in der Komponente beträgt 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Emulsionspolymerisat.

Komponente B

[0006] Komponente B besteht aus einem wässrigen, bereits bekannten Emulsionspolymerisat aus:

1. 1–99 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, an C₁–C₁₀-

Alkylmethacrylaten.

2. 99–1 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, C₁–C₁₀-Alkylacrylaten, wobei der Feststoffgehalt der Dispersion zwischen 30 Gew.-% und 60 Gew.-% liegt,

3. 0–0,5 Gew.-% bezogen auf das Polymer, einer Pflöpfkomponente, chemisch eingebaut im Emulsionspolymerisat.

4. einem ethylenisch ungesättigten Monomer-System. Das Monomer-System der Komponente B enthält 0,1–5 Gew.-%, bezogen auf das ethylenisch ungesättigte Monomer-System, einen Aminaktivator oder einen Aktivator auf z. B. Vanadinbasis. Die Menge an ethylenisch ungesättigten Monomer-System in der Komponente B beträgt 1–50 Gew.-%, bezogen auf das bereits bekannte Emulsionspolymerisat.

[0007] Der Feststoffgehalt der Dispersionen A und B beträgt zwischen 30 und 60 Gew.-%.

[0008] Unter C₁–C₁₀-Alkylmethacrylaten werden Ester der Methacrylsäure verstanden, wie beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Heptylmethacrylat, Oktylmethacrylat, Isooctylmethacrylat und Ethylhexylmethacrylat sowie Cycloalkylmethacrylate, wie beispielsweise Cyclohexylmethacrylat oder Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Isobornylmethacrylat.

[0009] Unter C₁–C₁₀-Alkylacrylaten werden Ester der Acrylsäure verstanden, wie beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Heptylacrylat, Oktylacrylat, Isooctylacrylat und Ethylhexylacrylat sowie Cycloalkylacrylate, wie beispielsweise Cyclohexylacrylat.

[0010] Unter einem ethylenisch ungesättigten Monomer-System werden folgende Stoffe oder Stoffmischungen verstanden:

- C₁–C₁₀-Alkylmethacrylate, Bedeutung wie oben
- Hydroxyester der Methacrylsäure, wie beispielsweise:
2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Etherester, wie beispielsweise (2-(2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy)ethylmethacrylat 2-(2-Butoxyethoxy)ethylmethacrylat).

[0011] Das ethylenisch ungesättigte Monomer kann, in Bezug auf das wässrige Emulsionspolymerisat, in Gewichtsverhältnissen von 1%–50%, vorzugsweise von 10%–20% in Bezug auf Polymer in der Dispersion eingesetzt werden.

[0012] Als Pflöpfkomponente im Polymer können in kleineren Anteilen Comonomere mit Allylgruppen, Hydroxylgruppen oder Mercaptogruppen und andere Verwendung finden.

[0013] Gegebenfalls können noch bis zu 0–5 Gew.-% Vernetzer oder Vernetzermischungen zugefügt werden. Als Vernetzer können beispielsweise verwendet werden:

1,4-Butandiol dimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat.

[0014] Ein weiterer Bestandteil der Komponente A ist ein Peroxid.

[0015] Als Peroxid kommen beispielsweise Dibenzoylperoxid und Dilauroylperoxid in Betracht.

[0016] Die Komponente B verfügt über die gleiche Zusammensetzung wie die Komponente A, nur wird anstelle des Peroxids ein Amin, wie beispielsweise N, N-Dimethyl-

p-toluidin, N, N- bis -(2-Hydroxyethyl)-p-toluidin oder N,N- bis -(2-Hydroxypropyl)-p-toluidin eingebracht.

[0017] Das Peroxid und das Amin bilden ein Redox-System, das als Polymerisationsstarter verwendet wird.

[0018] Als Redox-Startersystem können sowohl die bereits erwähnten Peroxid/Amin-Systeme als auch Systeme aus Hydroperoxiden und Vanadinaktivatoren eingesetzt werden.

[0019] Als Hydroperoxide können z. B. tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Ketonperoxide verwendet werden. Als Ketonperoxide können beispielsweise Methyl-ethylketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid oder Cyclohexanonperoxid einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.

[0020] Als Vanadinaktivatoren können saure Vanadinphosphate in Kombination mit Coaktivatoren, wie beispielsweise Milchsäure, eingesetzt werden.

[0021] Die Komponenten A und B sind praktisch unbegrenzt lagerstabil und können getrennt oder vereinigt gelagert werden.

[0022] Es ist auch möglich, die Komponente A vorzulegen und den Aktivator der Komponente B in wässriger Lösung hinzuzufügen. Man erhält ebenfalls das erfindungsgemäße MO-PO-System.

[0023] Es ist weiter möglich, die Komponente B vorzulegen und das Peroxid der Komponente A in wässriger Lösung hinzuzufügen.

Herstellung des MO-PO-Systems

[0024] Die thermoplastische wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 50% Gew.-% und einer Mindestfilmbildungstemperatur von 5°C (bestimmt nach DIN 53787, Ausgabe 1974-02, Prüfung von wässrigen Kunststoff-Dispersionen; Bestimmung der Mindest-Filmbildungstemperatur und des Weißpunktes) (Plextol B 500, hergestellt und vertrieben von der PolymerLatex GmbH) wird mit einem Monomer, hier z. B. Methacrylsäuremethylester, oder Methacrylsäurebutylester oder einem Gemisch aus den beiden Estern, gegebenenfalls noch mit weiteren Monomeren ((Meth)acrylestern) in einem Rührkessel vorgelegt. (Gewichtsverhältnis Dispersion zu Monomer = 5 zu 20) und während 0,5–5 h unter Rühren bei 20°C eingequollen. Das Peroxid (1–5 Gew.-%, bezogen auf Monomer) wird im Monomer gelöst zugegeben. Dabei bleibt die Viskosität stabil.

[0025] Die Komponente B wird analog der Komponente A hergestellt, lediglich der Bestandteil des Redoxkatalysators wird ausgetauscht:

Anstelle des Peroxids wird das Amin im Monomer gelöst und danach eingequollen.

[0026] Die beiden Komponenten A und B, jeweils versehen mit den Starterkomponenten, können auch vereinigt werden. Solange die Systeme in wässriger Dispersion vorliegen, sind sie praktisch unbegrenzt lagerstabil.

Beispielrezeptur für die Verwendung des erfindungsgemäßen MO-PO-Systems als Bindemittel für Straßenmarkierungen

Variante A

[0027] Gleiche Gewichtsteile der Komponente A und der Komponente B werden vermischt und mit Hilfe eines Dispergators mit folgenden Zuschlagstoffen vermischt:

0,15–0,25 Teile TiO₂

0,3–0,5 Teile Kreide

0,01–0,05 Teile Netzmittel

0,01–0,05 Teile Entschäumer

0,01–0,05 Teile Oberflächenhilfsmittel

[0028] Die fertige Mischung wird mit den üblichen Geräten auf den Asphalt oder den Beton aufgetragen und ergibt nach Verfilmung dauerhafte Straßenmarkierungen.

Variante B

[0029] Anstelle der Mischung von aliquoten Teilen der Komponenten A und B kann man auch die doppelte Menge an Komponente A nehmen und die entsprechende Menge an Aktivator als wässrige Lösung hinzufügen.

Rezepturen für Straßenmarkierungsmassen

Beispiel 1

= Bindemittel, bestehend aus den Teilen A und B

Teil A

250 g Plextol B500
12,5 g Methylmethacrylat
2,6 g Dibenzoylperoxid 50%
danach 1 Tag Quellzeit

Teil B

250 g Plextol B500
12,5 g Methylmethacrylat
1,3 g Diethylol-p-Toluidin

[0030] Jeweils 200 g Teil A und Teil B werden (siehe unten) werden mit verschiedenen Zuschlagstoffen versehen. Diese werden mit Hilfe eines Dispergators untergemischt. Vor dem Auftrag auf das Prüffeld werden beide Komponenten vermischt und noch mit 80 g Wasser verdünnt.

200 g Teil A

1 g Surfonyl CT 136 (Netzmittel)
2,5 g Agitan 281 (Entschäumer)
1 g Natrosol 250 HBR
75 g TiO₂ (2056)
175 g Durcal 5 (Kreide)
45 g Wasser
2,5 g Texanol (Oberflächenhilfsmittel)

200 g Teil B

1 g Surfonyl CT 136 (Netzmittel)
2,5 g Agitan (Entschäumer)
1 g Natrosol 250 HBR
75 g TiO₂ (2056)
175 g Durcal 5 (Kreide)
45 g Wasser
2,5 g Texanol (Oberflächenhilfsmittel)

Beispiel 2

[0031] Bindemittel bestehend aus:

500 g Plextol B500

25 g Methylmethacrylat

2,6 g Dibenzoylperoxid 50%, danach 1 Tag Quellzeit

[0032] 400 g des Bindemittels werden mit verschiedenen Zuschlagstoffen (siehe unten) versehen. Diese werden mit Hilfe eines Dispergators untergemischt. Vor dem Auftrag auf das Prüffeld wird die wässrige Diethylol-p-Toluidin-Lösung (siehe unten) zugegeben.

400 g Bindemittel

- 2 g Surfonyl CT 136 (Netzmittel)
 5 g Agitan 281 (Entschäumer)
 2 g Natrosol 250 HBR 5
 150 g TiO₂ (2056)
 350 g Durcal 5 (Kreide)
 92 g Wasser
 5 g Texanol (Oberflächenhilfsmittel)
 [0033] Vor dem Auftrag auf das Prüffeld: Zugabe von 10
 80 g VE-Wasser, darin aufgelöst 1 g Diethylol-p-Toluidin.

Beispiel 3

- [0034] Bindemittel bestehend aus: 15
 500 g Plextol B500
 25 g Methylmethacrylat
 1,25 g Triethylenglykoldimethacrylat
 2,6 g Dibenzoylperoxid 50%, danach 1 Tag Quellzeit
 [0035] Vorgehensweise wie bei den vorangegangenen 20
 Beispiel 2.

1400 g Bindemittel

- 2 g Surfonyl CT 136 (Netzmittel) 25
 5 g Agitan 281 (Entschäumer)
 2 g Natrosol 250 HBR
 150 g TiO₂ (2056)
 350 g Durcal 5 (Kreide)
 92 g Wasser 30
 5 g Texanol (Oberflächenhilfsmittel)
 [0036] Vor dem Auftragen auf das Prüffeld:
 80 g VE-Wasser, darin gelöst 1 g Diethylol-p-Toluidin.
 [0037] Die Versuchsergebnisse belegen, dass die Vergrau- 35
 ungstendenz und die Lochbildung bei der erfindungsgemä-
 ßen Formulierung deutlich geringer ist als bei der Ver-
 gleichsmischung.
 [0038] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann als 40
 Bindemittel für Beschichtungsmassen und Straßenmarkie-
 rungen eingesetzt werden. Ferner lassen sich Anstriche her-
 stellen, die eine deutlich geringere Verschmutzungstendenz
 aufweisen. Die erfindungsgemäßen Massen können weiter-
 hin als Heißsiegelmassen für die Beschichtung von Alumi-
 niumfolien verwendet werden, die dazu dienen, beispiels- 45
 weise Joghurtbecher aus Polystyrol oder Polyethylen oder
 Polypropylen oder Blisterpackungen von Medikamenten zu
 verschließen.
 [0039] Gegebenenfalls kann, um die Trocknung der Di- 50
 spersion zu beschleunigen, ein Emulgator des Typs wie in
 EP 409 459 verwendet werden. Verflüchtigt sich das NH₃,
 so verliert der Emulgator an Wirksamkeit, die Dispersion
 wird instabil, die Teilchen fließen zusammen und verfilmen,
 und das eingequollene Monomer-Peroxid-Aktivator-System
 härtet aus. 55

Patentansprüche

1. Monomer-Polymer-System, bestehend aus folgen- 60
 den zwei Komponenten A und B, oder aus deren Mi-
 schung, wobei die Komponente A zusammengesetzt ist
 aus:
 aa) einem Emulsionspolymerisat aus 1–99 Gew.-
 % C₁–C₁₀-Alkylacrylat, 99–1 Gew.-% C₁–C₁₀-Al- 65
 kylmethacrylat, 0–0,5 Gew.-% einer Pfropfkomp-
 onente
 ab) einem eingequollenen ethylenisch ungesät-
 tigten Monomeren und
 aba) einem Polymerisationsstarter, gelöst im

ethylenisch ungesättigten Monomer
 wobei die Komponente B besteht aus:

- ba) einem Emulsionspolymerisat aus 1–99 Gew.-
 % C₁–C₁₀-Alkylacrylat, 99–1 Gew.-% C₁–C₁₀-Al-
 kylmethacrylat, 0–0,5 Gew.-% einer Pfropfkomp-
 onente
 bb) eingequollenen ethylenisch ungesättigten
 Monomeren und
 bba) einem Polymerisationsaktivator, gelöst im
 ethylenisch ungesättigten Monomer.
 2. Polymerisationsaktivator, bestehend aus tertiären
 arylaliphatischen Aminen.
 3. Polymerisationsaktivator nach Anspruch 2, dadurch
 gekennzeichnet, dass als Polymerisationsaktivator Di-
 methyl-p-toluidin, Diethylol-p-toluidin, Dipropyl-p-to-
 luidin oder Metallaktivatoren wie z. B. Vana-
 dinphosphate und Milchsäure, verwendet werden.
 4. Polymerisationsstarter, bestehend aus Diacylperoxi-
 den.
 5. Polymerisationsstarter nach Anspruch 4, dadurch
 gekennzeichnet, dass als Polymerisationsstarter Diben-
 zoylperoxid, Dilaurylperoxid oder Hydroperoxide oder
 Ketonperoxide verwendet werden.
 6. Verwendung des Mo-Po-Systems nach Ansprüchen
 1–5 als Bindemittel für Strassenmarkierungen.
 7. Verwendung des MO-PO-Systems nach Ansprü-
 chen 1–5 zur Herstellung von Fußbodenbeschichtun-
 gen.
 8. Verwendung des MO-PO-Systems nach Ansprü-
 chen 1–5 als Bindemittel für Anstriche.
 9. Verwendung des MO-PO-Systems nach Ansprüchen
 1–5 für Heißsiegelmassen.